

無題

1/7/5
DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012234762

WPI Acc No: 1999-040869/199904

Oxymethylene (co)polymer composition - essentially contains a hydrazide compound, and is used to form moulded parts e.g. electronic parts

Patent Assignee: SANYO CHEM IND LTD (SANN)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10298401	A	19981110	JP 97124794	A	19970428	199904 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97124794 A 19970428

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10298401	A	5	C08L-059/00	

Abstract (Basic): JP 10298401 A

An oxymethylene (co)polymer composition contains a hydrazide compound as its essential constituent.

Preferably the hydrazide compound consists of at least one kind of 4-12C aliphatic dihydrazide. The contents of the hydrazide compound are in the range of 0.01 to 5 mass % per the total mass of the oxymethylene (co)polymer and the hydrazide compound. The moulded parts are formed by heating and melting the oxymethylene (co)polymer under the presence of the hydrazide compound.

USE - The oxymethylene (co)polymer forms moulded parts used in electronic/electrical parts, automobile parts.

ADVANTAGE - The oxymethylene (co)polymer has less decrease in mass at high temps., less colouration, less extracted formaldehyde, and less decomposition by heat. The resulting moulded parts have superior fatigue strength, abrasion resistance, and dimensional stability and is used as a substitution for metal parts.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A25; A85; E17

International Patent Class (Main): C08L-059/00

International Patent Class (Additional): C08K-005/25

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298401

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int. Cl.⁶
C08L 59/00
C08K 5/25

識別記号

F I
C08L 59/00
C08K 5/25

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-124794

(22) 出願日 平成9年(1997)4月28日

(71) 出願人 000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(72) 発明者 中川 正男
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
(72) 発明者 上野 義之
京都市東山区一橋野本町11番地の1 二洋
化成工業株式会社内

(34) 【発明の名称】 オキシメチレン (共) 重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱安定性に優れたオキシメチレン (共) 重合体組成物を提供する。

【解決手段】 オキシメチレン (共) 重合体に、ヒドロジド化合物を必須成分として含有させてなるオキシメチレン (共) 重合体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシメチレン（共）重合体（A）に、ヒドラジド化合物（B）を必須成分として含有させてなるオキシメチレン（共）重合体組成物。

【請求項2】 ヒドラジド化合物（B）が、1種以上の炭素数4～12の脂肪族ジヒドラジドである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 （A）と（B）の合計質量に基づいて、（B）の含量が0.01～5質量％である請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 （A）がホルムアルデヒドの環状オリゴマーと炭素数2～6の環状エーテルおよび/または環状アセタールとの共重合体である請求項1～3のいずれか記載の組成物。

【請求項5】 ヒドラジド化合物（B）の存在下、オキシメチレン（共）重合体（A）が加熱溶融状態で成形されてなる（A）の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱安定性に優れたオキシメチレン（共）重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、オキシメチレン（共）重合体の熱安定化剤としてシアノグアニジン、シアノ-3-メチルグアニジン、ジシアングアニミド、グアニジン、アミノグアニジンなどのアミジン類；メラミン、ベンゾグアニミン、N-フェニルメラミンなどのトリアジン類；N-フェニル尿素、N、N'-ジフェニル尿素などの尿素類；フェニルヒドラジン、ジフェニルヒドラジン、セミカルバゾンなどのヒドラジン類；ナイロン6、ナイロン6,6などの単独もしくは共重合体、またはアジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸などの2価カルボン酸とジアミンから誘導されるポリアミドの単独もしくは共重合体などのアミド化合物を必須成分とするもの；などが知られている（例えば特開昭63-112650号公報、特開昭63-63741号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】オキシメチレン（共）重合体は、末端基からの解重合が起きやすく、高温における熱分解による質量減重、および着色が大きいため、安定化のための末端基処理を行っている。さらに熱安定性を高めるため、末端基処理をしたオキシメチレン（共）重合体に、上記の含窒素化合物系耐熱向上剤を含有させることが知られているが、まだ不満足である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決する重合体組成物について、鋭意検討した結果、特定の含窒素化合物を含有するオキシメチレン（共）重合体は、高温においても質量減量が少なく、着色が少いことを見いだし本発明に到達した。すなわち本発明

は、オキシメチレン（共）重合体（A）に、ヒドラジド化合物（B）を必須成分として含有させてなるオキシメチレン（共）重合体組成物、並びに、該（B）の存在下、該（A）が加熱溶融状態で成形されてなる（A）の成形体である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明におけるオキシメチレン（共）重合体（A）としては、ホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマーであるトリオキサソもしくはテトラオキサソのいずれか1種以上と、必要により、これらと共重合可能な、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-エプタチレンオキシド、1,3-ジオキサソランなどの、炭素数2～6の環状エーテルおよび/または環状アセタールとを、重合触媒の存在下重合させて得られる、オキシメチレン単独重合体またはオキシメチレン共重合体であって、オキシアルキレン単位の合計量に対するオキシメチレン単位の含量が、通常80モル％以上、好ましくは90モル％以上のものが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ホルムアルデヒドの環状オリゴマーと、上記の炭素数2～6の環状エーテルおよび/または環状アセタールとの共重合体であり、特に好ましいものは、式- OCH_2 -の反復単位90～99モル％と、エチレンオキシドから誘導される式- OCH_2CH_2 -の単量体単位1～10モル％を含有する、トリオキサソ-エチレンオキシド共重合体である。その共重合体は耐熱性に優れている。

【0006】上記のオキシメチレン（共）重合体（A）は、公知の方法で得られる。例えば、トリオキサソとエチレンオキシド、ジオキサソランなどの環状エーテルまたは環状アセタールとを混合し、トリオキサソに対し0.01～0.1モル％の三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体、三ふっ化ほう素メタノール錯体などの三ふっ化ほう素配位化合物を加えて、溶剤の存在下、または不存在下で重合される。反応温度は、通常50～90℃、反応時間10分～5時間である。溶剤はシクロヘキサン、トルエン、ベンゼンなどの溶剤が適当である。重合反応は、通常、トリ-n-ブチルアミン、トリエチルアミンなどの脂肪族アミン；ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン）オキサレートなどの特開昭60-90250号公報または特開昭63-63741号公報記載のヒンダードアミン類；トリフェニルホスフィン、ジエチルブチルホスフィン、重リン酸トリフェニル、重リン酸トリトリルなどの三価の有機リン化合物；を添加することによって停止される。重合後の末端は、分解し易いヒドロキシル基を有するため、通常種々の末端安定化処理が行われる。例えば、重合体の末端ヒドロキシル基を、無水酢酸、イソシアナート化合物などの反応性化合物で末端変性する方法、および加水分解により安定にする方法が知られている。しかし上記の三価の有機リン化合物を停止剤として添加すると、末端安定化処

理工程が不要で好ましい。

【0007】本発明に用いるオキシメチレン（共）重合体（A）の数平均分子量は、得られる成形体の有用性から、好ましくは、0.00～200、000、000、より好ましくは10、000～100、000である。

【0008】本発明におけるヒドラジド化合物（B）としては、炭素数1～20の、脂肪族または芳香族の、モノカルボン酸、ジカルボン酸またはオキカルボン酸から誘導されるヒドラジド化合物が挙げられる。具体例としては、カルボヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、10 酪酸ヒドラジド、ドデカン酸ヒドラジド、テトラデカン酸ヒドラジド、ヘキサデカン酸ヒドラジド、オクタデカン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジドなどの脂肪族または芳香族モノヒドラジド；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどの脂肪族または芳香族ジヒドラジド；が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものは、熱安定10 効果の大ききから、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジドなどの、炭素数4～12の脂肪族ジヒドラジドである。（B）を添加することにより、（A）の高温時の耐着色性の低下が少なく、質量の減少が少なくなる。

【0009】本発明のオキシメチレン（共）重合体組成物における上記（B）の含量は、（A）と（B）の合計質量に基づいて、好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.02～2質量%、特に好ましくは0.02～1質量%である。（B）の含量が0.01質量%未満では、高温下での質量の減少が大きく、5質量%を超えると、オキシメチレン（共）重合体の着色が大きくなる。

【0010】本発明の（共）重合体組成物は、例えば、上記の公知の方法で得られたオキシメチレン共重合体（A）の所定量を、ヒドラジド化合物（B）と、必要により他の添加剤（C）[他の公知の耐熱向上剤；酸化防止剤、紫外線吸収剤などの他の安定化剤；シリカ、ワックス、脂肪族エステルなどの滑剤；ガラス繊維、タルク、マイカなどの無機充填剤；顔料；防カビ剤；など]とともに、ロール型、バンバリー型、ヘンシェル型などの混合機あるいは押し出し機で、混合もしくは混練するといった通常の方法で均一混合することによって得ることができる。これらの方法のうち、好ましくは、

（B）と他の添加剤（C）とを予備混合し、この予備混合物を押し出し機の供給スロットでオキシメチレン（共）重合体（A）に導入する方法である。上記の他の添加剤（C）は、本発明の組成物の全質量の5質量%ま

での範囲で配合することができる。

【0011】上記の他の公知の耐熱向上剤の具体例としては、シアノグアニジン、シアノ-3-メルカプトグアニジン、ジシアングアニド、グアニジン、アミノグアニジンなどのアミジン類；メラミン、ベンゾグアニジン、N-フェニルメラミンなどのトリアジン類；N-フェニル尿素、N、N'-ジフェニル尿素などの尿素類；フェニルヒドラジン、ジフェニルヒドラジン、セミカルバゾンなどのヒドラジン類；ナイロン6、ナイロン6、6などの単独もしくは共重合体、またはアジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸などの2価カルボン酸とジアミンから誘導されるポリアミドの単独もしくは共重合体などのアミド化合物；が挙げられ、特開昭62-190248号公報、特開昭63-112650号公報および特開昭63-63741号公報などで開示されている。（B）とこれらの公知の含窒素化合物系耐熱向上剤（C1）を併用する場合の配合量は、耐熱向上効果から、（A）、

（B）および（C1）の合計質量に基づく。（B）および（C1）の含量が、好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.02～2質量%である。また、公知の耐熱向上剤としては、（C1）以外に、炭素数2～9の脂肪族モノ、ジ、トリカルボン酸、炭素数7～9の芳香族脂肪族もしくは芳香族カルボン酸、水酸化物、塩酸、硫酸などの無機酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩も挙げられる。

【0012】上記酸化防止剤の例としては、ジ-β-ナフトール、n-ブチル-p-アミノフェノール、イソブチル-p-アミノフェノール、フェニルサリシレート、p-ヒドロキシフェニルなどのフェノール類、2,2-メチレンビス（4-メチル-5-tert-ブチルフェノール）、ヘキサメチレングリコールビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート）などの特開昭60-11550号公報、特開昭60-90250号公報記載の立体障害性フェノール類が挙げられる。

【0013】本発明の組成物は、機械的に細断して、粒状、チップ、ブレードもしくは粉状とした後、加熱溶融状態で、例えば射出成形もしくは押し出し成形、プレス成形、注型、圧縮成形、ブロー成形、インフレーション加工、カレンダー加工、Tダイ加工などの通常の成型機を用いて所望の形状に成形される。本発明の組成物は熱安定性が良好であるので、加熱溶融時にも、質量の減少が少なく、着色が少ない。また、（B）を（A）の加熱溶融時に（A）に添加する方法でも、同様に改善された熱安定性を得ることができる。

【0014】得られた成形体は、電子・電気部品、自動車部品、機件部品、建材・配管部品、車両・船舶材料、容器、日用品などの用途に使用される。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明する

が、本発明はこれに限定されるものではない。以下%は質量%である。部は質量部である。

【0016】実施例1

2枚の攪拌羽根を有するニーダーにトリオキサン900部(100モル)を仕込み、60℃に加熱し融解した。エチレンオキシド220部(5モル)、および三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体(含有量25%)8.5部を加えて、攪拌下に30分間重合を行った。粗オキシメチレン共重合体9000部を得た。この粗オキシメチレン共重合体1000部に、トリフェニルホスフィン0.8部を添加し、均一混合した。これにアジピン酸ジヒドラジド3部、2,2'-メチレンビス(4-メチル-1-ブチルフェノール)5部、水酸化カルシウム1部を加え、ラボプラストミルにて、窒素雰囲気下、190℃にて30分間混練し、本発明のオキシメチレン共重合体組成物を得た。

【0017】実施例2〜6

実施例1のアジピン酸ジヒドラジドの代わりに、セバシ

ン酸ジヒドラジド(実施例2)、ドデカンジオヒドラジド(実施例3)、イソフタル酸ジヒドラジド(実施例4)、プロピオン酸ヒドラジド(実施例5)、ドデカン酸ヒドラジド(実施例6)を添加して同様な操作を行い、本発明のオキシメチレン共重合体組成物を得た。

【0018】比較例1〜4

実施例1のアジピン酸ジヒドラジドの代わりに、無添加(比較例1)およびシアノグアニジン(比較例2)、ベンゾグアニジン(比較例3)、ダイマー酸-ヘキサメチレンジアミンから誘導されたポリアミド(比較例4)を各々添加し、同様に均一混練して、オキシメチレン共重合体組成物を得た。

【0019】試験例1

実施例1〜6および比較例1〜4のオキシメチレン共重合体組成物を下記の方法で評価した。その結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

	MF I	質量減少率	着色防止性	抽出ホルムアルデヒド量
				ppm
		%		加熱前 加熱後
実施例1	8.3	1.2	70	110 560
実施例2	8.4	1.1	72	120 650
実施例3	8.4	1.3	71	110 680
実施例4	8.8	1.6	67	130 780
実施例5	8.9	1.6	68	130 720
実施例6	8.9	1.7	68	140 730
比較例1	18.5	12.1	58	450 2350
比較例2	10.2	3.2	60	280 1720
比較例3	9.9	3.1	61	270 1650
比較例4	11.2	2.9	61	230 1680

【0021】メルト・フロー・インデックス(MF I)：押し出しプラストメータにより測定した。測定条件は、温度190℃、荷重2160gで10分あたりの流量で示す。小さい数値程分解が少ないことを示す。

質量減少率：230℃のオープン中で試料を加熱し、その60分後の質量減少率を測定した。小さい数値程優

れる。

着色防止性：230℃×60分間オープン中で加熱し、ハンター白色度を測定した。大きい数値程優れる。
抽出ホルムアルデヒド量：温度230℃のオープンで60分加熱する前と後のオキシメチレン共重合体組成物の試料100gを100mlの蒸留水に加え、60分間沸騰温度で還流加熱する。抽出溶液を0.1N水酸化カ

リウム溶液で中和し、最終 pH を記録する。中和した溶液に 1 N 亜硫酸ナトリウム溶液 50 ml を添加し、次いで前に記録した最初の pH に戻るまで 0.1 N 硫酸で滴定する。抽出ホルマリン量の値は、次式により算出される。小さい数値程優れる。

$$\text{ホルムアルデヒド量 (ppm)} = (T \times N \times 3000)$$

$$0) / W$$

式中、T = 硫酸滴定量 (ml)

N = 硫酸の規定濃度

W = 試料質量 (g)

【0022】

【発明の効果】本発明のオキシメチレン（共）重合体組成物は、高温における質量の減少が少なく、着色が少ない。抽出されるホルムアルデヒドが少なく、熱によって分解し難い重合体組成になっている。上記効果を有することから、その成形体は、優れた疲労強さ、摩耗特性、寸法安定性を発揮し、金属部品代替えの成形体として、電子・電気部品、自動車部品などの用途に有用である。